PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04249860 A

(43) Date of publication of application: 04.09.92

(51) Int. CI

H01M 4/62 H01M 4/02 H01M 10/40

(21) Application number: 02416915

(22) Date of filing: 28.12.90

(71) Applicant:

SONY CORP

(72) Inventor:

NAGAMINE MASAYUKI

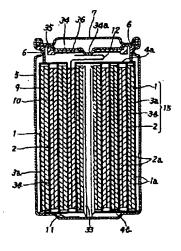
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery able to prevent the occurrence of separation and a crack in a negative electrode mixture layer and having high capacity and an excellent charge and discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery, polyvinyliden fluoride (PVDF) is used as a binding agent in a negative electrode mixture layer 1a composed of a carbon material and the binding agent, and also a negative electrode 1 is provided in which a content of the binding agent in a negative electrode mixture is 5-20wt.%.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



				e tour	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
						Out-
					. d	
				a)		
		<i>\$</i> * *				
•						
		•		٠		
	*					
			· ·			
			• • •			

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平4-249860

(43)公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/6	\mathbf{z}	8222-4K		
4/0	2 D	8939-4K		
10/40	\mathbf{z}	8939-4K		•

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

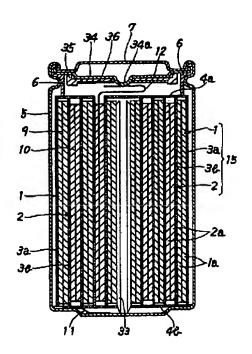
(21)出願番号	特顧平2-416915	(71)出膜人	000002185
			ソニー株式会社
(22) 出顧日	平成2年(1990)12月28日		東京都品川区北品川6丁目7番35号
		(72)発明者	永峰 政幸
			福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
			株式会社ソニー・エナジー・テツク郡山
			工場内
		(74)代理人	弁理士 土屋 勝

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【構成】炭素材料と結着剤とから成る負極合剤層1aにおいて結着剤としてポリフッ化ピニリデン(PVDF)を用いるとともに、負極合剤における結着剤の含有量が5~20重量%であるような負極1を具備する非水電解質二次電池。

【効果】負極合剤層1 a における剥離及びクラックの発生を防止でき、かつ、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質担持体としての炭素材料と結着 剤とを少なくとも含む負種合剤層を備える負種と、正極 と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池におい て、前記結着剤はポリフッ化ピニリデンであるととも に、前記負種合剤における前記結着剤の含有量は5重量 %以上でかつ20重量%以下であることを特徴とする非 水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、負極物質担持体として の炭素材料と結着剤とを少なくとも含む負種合剤層を備 える負極と、正極と、非水電解質とを具備する非水電解 質二次電池に関し、特に結着剤に関するものである。

[0 0 0 2]

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電 子機器の小型・軽量化を次々と実現させている。それに 伴い、移動用電源としての電池に対しても益々小型・軽 量かつ高エネルギー密度のものが求められている。

【0003】従来、一般用途の二次電池としては鉛電 20 他、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流 であった。これらの電池はサイクル特性は優れるが、電 **地重量やエネルギー密度の点では十分満足できる特性と** は含えない。

【0004】最近、二次電池として、電池重量やエネル ギー密度の点で不十分である鉛電池やニッケル・カドミ ウム電池に替わって、リチウムあるいはリチウム合金を 負極に用いた非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに 行われている。

【0005】この電池は高エネルギー密度を有し、自己 30 放電も少なく、軽量であるという優れた特徴を有してい る。しかし、この電池では、充放電サイクルの進行に伴 い、負種において充電時にリチウムがデンドライト状に 結晶成長し、このデンドライト状の結晶が正極に到達し て内部短絡に至る可能性が高いという欠点があり、実用 化への大きな障害となっていた。

【0006】これに対し、負極に負極活物質担持体とし ての炭素材料を使用した非水電解液二次電池によれば、 化学的、物理的方法によって予め負種の炭素材料に担持 させたリチウム及び正極活物質の結晶構造中に含有させ 40 たリチウム及び電解液中に溶解したリチウムのそれぞれ が、充放電時に負極において炭素層間へドープされかつ 炭素層間から脱ドープされる。このため、充放電サイク ルが進行しても負極において充電時にデンドライト状の 結晶の析出は見られずに内部短絡を起こしにくく、良好 な充放電サイクル特性を示す。また、エネルギー密度も 高くかつ軽量であることから、実用化に向けて開発が進 んでいる。

【0007】上述のような非水電解液二次電池の用途と しては、ビデオ・カメラやラップ・トップ・パソコンな 50 化ピニリデンは好適な結着剤である。これは、ポリフッ

どがある。このような電子機器は比較的消費電流が大き いものが多いため、電池は重負荷に耐えられることが必 要である。

【0008】従って、電池構造として、帯状の正極と帯 状の負極とを帯状のセパレータを介してその長さ方向に 巻回することによって構成される渦巻式の巻回電極体構 造が有効である。この巻回電極体構造の電池によれば、 電極面積が大きくとれるために重負荷による使用にも耐 えることができる。

【0009】上述のような巻回電極体では、電極面積を 10 大きくしかつ活物質又は活物質担持体を限られた空間内 にできるだけ多く充填するために、電極を薄くすること が望ましい。そのため帯状の電極の製造方法としては、 ペースト(スラリー)を用いる方法が望ましい。この方 法は結着剤及び活物質(又は活物質担持体)等を混合し た電極含剤を溶剤に分散させることによって得られた電 極合剤スラリーを、電極集電体に塗布し、その後乾燥さ せて、電極集電体に電極合剤層を形成するようにしたも のである。この方法によれば、帯状の電極における電極 合剤層は数μm~数百μm程度の厚さにすることが可能 となる。

【0010】電極集電体としては従来まで網状のエキス パンドメダルや穴が多数形成されているパンチングメダ ルがよく使用されていたが、これらの電極集電体は上述 のように重負荷特性を得るために電極を薄くする等には 不向きである。従って、上述のように電極集電体として 金属箔を用いかつこの金属箔はできるだけ薄いことが好 ましい。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述のよう な金属箔はその表面が平滑なために、上述のように負極 合剤スラリーを負極集電体としての金属箔に塗布して形 成される負極合剤層は、電池の製造中や使用中に金属箱 から剥離したりクラックが生じ易いなどの問題点を有し ていた。特に、電極を巻回して巻回電極体を作製する際 に上述の剥離が生じ易い。

【0012】本発明の目的は、負極における負極合剤層 にクラックや剥離などが生じないようにした非水電解質 二次電池を提供することである。

[0013]

【課題を解決するための手段】前配目的を達成するため に、本発明は、負種活物質担持体としての炭素材料と接 着剤とを少なくとも含む負極合剤層1 a を備える負極1 と、正極2と、非水電解質とを具備する非水電解質二次 電池において、前記結着剤はポリフッ化ピニリデンであ るとともに、前記負極合剤における前配結着剤の含有量 は5重量%以上でかつ20重量%以下であることを特徴 とする。

【0014】前記負極合剤層を構成する上で、ポリフッ

3

化ピニリデンの融点が他の結着剤に較べて比較的高いた め、高温においても安定であり、また、ポリフッ化ビニ リデンは溶剤に溶解し易いため均一に負極合剤において 混合され得て比較的少量の添加で効果を得られるからで ある。

【0015】前記負極合剤層が、炭素材料と結着剤とか ら成る負極合剤を溶剤に溶解した負種合剤スラリーから つくちれる場合、前配負極合剤における前配結着剤の含 有量とは、この溶剤を乾燥して除去した後における負極 合剤中の結着剤の成分量(重量%)である。

【0016】前記負極では、リチウム等のアルカリ金属 をドープしかつ脱ドーブし得る負極活物質担持体として の炭素材料を用いるが、炭素材料として例えばピッチコ ークス、ニードルコースク等のコークス類、ポリマー 類、カーボン・ファイバー、黒鉛材料等を挙げることが できる。特に、このような炭素材料としては、(00 2) 面の面間隔(格子間隔)が3.70 A以上、真密度 1. 70g/cm 未満でありかつ空気気流中における 示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有していない 炭素質材料が好ましい。このような炭素質材料は負種材 20 単独であるいは二種類以上を混合して使用できる。 料として非常に良好な特性を有するから、高容量な電池 が得られる。

【0017】前記炭素質材料は、例えば有機材料を例え ば700~1500℃程度の温度で焼成等の方法によっ て炭素化して製造することができる。なお、炭素材料 は、通常、炭素質材料と黒鉛質材料とに大別できていず れも使用可能であるが、上述のような炭素質材料が好ま しい。

【0018】この炭素質材料の出発原料としては、フリ 一、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体 的なフラン樹脂としては、フルフラール+フェノール、 フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリル アルコール、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒ ド、フルフリルアルコール+フルフラール、フルフラー ル+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このよう なフラン樹脂を焼成することによって、上述のような性 質を持つ炭素質材料を得ることができる。

【0019】また、出発原料として水素/炭素原子比 0.6~0.8の石油ピッチを用い、これに酸素を含む 40 官能基を導入するための酸素架橋を施すことによって酸 案含有量10~20重量%の前駆体を得た後、この前駆 体を焼成して得られる炭素質材料も上述のような性質を 持ち好適である。

【0020】また、前記フラン樹脂や前記石油ピッチを 炭素化する際に、リン化合物、あるいはホウ素化合物を 添加することによって、リチウムに対するドープ量の大 きい炭素質材料を得ることができて好ましい。

【0021】また、前記正極における正極活物質として は、二酸化マンガンや五酸化パナジウムのような遷移金 60 ところ 1.58g/cm であった。また、空気気流中

属酸化物、硫化鉄や硫化チタンのような遷移金属カルコ ゲン化物、又はこれらとリチウムとの複合化合物、例え ば一般式LiMO: (ただしMはCo、Niの少なくと も一種を表す) で表される複合金属酸化物などを用いる ことができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得ら れ、サイクル特性にも優れることから、LICoOェ、 LiCoo Nio Oz などのリチウム・コパルト複 合酸化物、リチウム・コパルト・ニッケル複合酸化物が 好ましい。

【0022】また、前配非水電解質としては、例えば電 解質(リチウム塩)を非水溶媒(有機溶媒)に溶解した 非水電解液を用いることができる。

【0023】ここで有機溶媒としては、特に限定される ものではないが、例えばプロピレンカーポネート、エチ レンカーポネート、1、2-ジメトキシエタン、1、2 ジエトキシエタン、ァープチロラクトン、テトラヒド ロフラン、1、3-ジオキソラン、4-メチル-1,3 ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチ ルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等を

【0024】また、有機溶剤に溶解させる電解質も従来 より公知のものがいずれも使用でき、LICIO。、L iAsFe, LiPFe, LiBFe, LiB (Co H 6) 4 , LiCl, LiBr, CHs SOs Li, CF s Os Li等がある。

【0025】また、前記非水電解質は固体であってもよ く、例えば高分子錯体固体電解質などがある。

[0026]

【作用】ポリフッ化ピニリデンは、結着剤としてすくれ フリルアルコールあるいはフリフラールのホモボリマ 30 た性質を有し、かつ負極合剤において適切な量だけ含有 されるから、負極において負極合剤層に剥離やクラック が生じにくくなる。

[0027]

【実施例】以下に、本発明における結着剤の適切な含有 量を決定するための実験例及び本発明による実施例を図 1及び図2を参照しながら説明する。なお、図1は本実 施例の非水電解質二次電池の概略的な縦断面図であり、 図2はこの電池に用いることのできる帯状の負極の斜視 図である。

【0028】実験例1

図2に示すような負極1を実験のために次のようにして 作製した。出発原料としての石油ピッチに酸素を含む官 能基を10~20重量%導入する酸素架橋をした後、こ の酸素架橋された前駆体を不活性ガスの気流中にて10 00℃で焼成することによって、ガラス状炭素に近い性 質を持った炭素質材料を得た。

【0029】なお、この炭素質材料について、X線回折 脚定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76人 であり、また、ピクノメータ法により真比重を測定した

において示差熱分析を行ったところ700℃以上に発熱 ピークを有していなかった。この炭素質材料を粉砕し、 平均粒径10μmの炭素質材料粉末とした。

【0030】以上のようにして得た炭素質材料の粉末9 7重量部と結着剤としてのポリフッ化ピニリデン(PV DF) 3 重量部とを混合し、負極合剤を開製した。この 負極合剤を、この負極合剤の重量と同重量の溶剤(N-メチルー2-ピロリドンを使用)に分散させてスラリー (ペースト状) した。

【0031】次に、この負極合剤スラリーを厚さ10*μ 10* mの帯状の銅箔である負極集電体9の片面に均一に強布 してから、負極合剤スラリー中の溶剤を乾燥しこの乾燥 後にローラブレス機により圧縮成型して図2に示すよう に負極集電体9の片面に負極合剤層1a(図2の実験部 分)を有する帯状の負種1を得た。

【0032】なお、成形後の負極合剤層1&の膜厚は8 0 μmであり、帯状の負極1の幅は41. 5 mm、長さ は280mmとした。

[0033] 実験例2, 3, 4, 5, 及び6

≠上述の実験例1における負極合剤において、下記表1に 示すように、炭素質材料をそれぞれ95、90、85、 80、75重量部としかつポリフッ化ビニリデン(PV DF) をそれぞれ 5、10、15、20、25 重量部と したこと以外は、上記実験例1と同様にして図2に示す ような帯状の負極1を5種類作製した。

6

【0034】以上の実験例1~6において得た6種類の 帯状の負債1について、負極合剤層1 в の負債集賃体9 に対する密着性を調査するために、次のような折り曲げ 試験を行った。すなわち、負極集電体9の金属格が内側 に負極合剤層1aが外側になるように帯状の負極1を長 さ方向に180度折り曲げて完全に二つ折りの状態にし た。この折り曲げ部分の負極合剤層1aを観察しクラッ ク及び剥離の状態を調べた。この結果及び、各実験例で 得た負極を実際に用いることができるかどうかの実用性 の可否を下記表1に示す。

[0035] 【表1】

		美統列 1	実践到2	XMAN 3	314514	类级例5	\$400
為原合和空	埃萊賈材料	97	9 5	90	8.5	80	75
医量%	PVDF	8	5	10	1.5	20	2 5
食傷合剂潛	のクラック	無	આ	無	無	*	有
食福合剂	層の剝離	有	無	無	無	無	無
宾用性	の可容	종	町	可	Đ	可	李

【0036】上記表1に示すように、溶剤を乾燥させた 後の負極合剤中の結着剤(PVDF)の含有量が5~2 0 重量%の範囲内にあると、負種集電体9から負極合剤 層1 a が剥離せずかつクラックが生じないことがわかっ 30 る。

[0037] また、結着剤の含有量が3重量%の場合に 負極合剤層1 a に剥離が見られたがこれは結着剤が少な くて結着剤の効果が不十分であるためと考えられ、また 25重量%の場合にはクラックが見られたが、これは結 着剤が多すぎて負極合剤層 1 a の延性が低下したためと 考えられる。

【0038】実施例1

図1に示す非水電解質二次電池を次のようにして作製し

【0039】まず、負極1を次のようにして作製した。 上述の実験例2における負標合剤(炭素質材料を95重 量%、PVDFを5重量%含有)を用いて、上述の実験 例1と同様にして得られた負極合剤スラリーを銅製の負 極集電体9の両面に塗布してから、負極合剤スラリー中 の溶剤を乾燥し、乾燥後にローラブレス機により圧縮成 型して図2に示すように、負極集電体9の両面に負種合 利居1a(図2の実線及び破線で示す部分)を有する帯 状の負極1を得た。なお、負極合剤層1 aの膜厚は両面 共に80mmであり、負極1の幅は41.5mm、長さ 50 9.5mm、長さは230mmとした。

は280mmとした。

【0040】なお、負極集電体には、飼以外にステンレ ス銅、ニッケル、チタン等の金属箔を用いることができ

【0041】次に、正極2を次のようにして作製した。 **炭素リチウム 0. 5 モルと炭素コパルト1 モルとを混合** して900℃の空気中で5時間焼成することによって、 LICOOs を得た。

【0042】このL1CoO2 を正極活物質とし、この LICOO: 91重量部に導電剤としてのグラファイト 6 重量部と結着剤としてのポリフッ化ピニリデン3 重量 部とを混合して、正極合剤を関製した。この正極合剤を この正極合剤と同重量の溶剤(N-メチルー2-ピロリ 40 ドンを使用) に分散させてスラリー (ペースト状) にし た。

【0043】次に、この正極合剤スラリーを、厚さ20 μmの帯状のアルミニウム箱である正極集電体10の両 面に均一に盤布してから、正極合剤スラリー中の溶剤を 乾燥し、この乾燥後にローラブレス機により圧縮成型し て正極集電体10の両面に正極合剤層2aを有する帯状 の正編2を得た。

【0044】なお、成型後の正極合剤層2aの膜厚は両 面共に80μmで同一であり、帯状の正極2の幅は3

【0045】以上のように作製した帯状の負極1と、帯 状の正極2と、厚さが25μmで幅が44mmの様多孔 性ポリプロピレンフィルムから成る一対の帯状のセパレ ータ3a、3bとを用いて、負極1、セパレータ3a、 正極2、セパレータ3bの順に4層に積層させ、この4 **層構造の積層電極体をその長さ方向に沿って負極1を内** 側にして禍巻状に多数回巻回することによって巻回電極 体15を作製した。この際、巻回電極体15の巻回最終 端部を接着テープによって固定した。以上のような巻回 展1aの剥離は全く見られずに良好に巻回電極体15を 作製できた。

【0046】この巻回電極体15の中心部の中空部分の 内径は3.5mm、外径は13.9mmであった。な お、この中空部分に巻芯33が位置している。

【0047】上述のように作製した渦巻型の巻回電極体 15を図1に示すように、ニッケルめっきを施した鉄製 の電池缶5に収容した。

【0048】また、負極1及び正極2の集電をそれぞれ 行うために、ニッケル製の負極リード11を予め負種集 20 電体9に取付け、これを負極1から導出して電池缶5の 底面に溶接し、またアルミニウム製の正極リード12を 予め正極集電体10に取付け、これを正極2から導出し て金属製の安全弁34の突起部34aに溶接した。

【0049】その後、電池缶5の中にプロピレンカーボ ネートと1,2-ジメトキシエタンとの等容量混合溶媒 にリチウム塩のLiPF。を1モル/1の割合で溶解し た非水電解液を注入して、巻回電極体15に含浸させ

【0050】この前後に、巻回電極体15の上端面及び 30 下端面に対向するように、電池缶5内に円板状の絶縁板 4 a 及び4 bをそれぞれ配設した。

【0051】この後、電池缶5、互いに外局が密着して いる安全弁34及び金属製の電池蓋7のそれぞれを、表 面にアスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介 してかしめることによって、電池缶5を封口した。これ により電池蓋7及び安全弁34を固定するとともに電池 **缶5内の気密性を保持させた。また、このとき、ガスケ** ット6の図1における下端が絶縁板4aの外周面と当接 することによって、絶縁板4aが巻回電極体15の上面 40 側と密着する。

【0052】以上のようにして、直径14mm、高さ5 0 mmの円筒型非水電解質二次電池を作製した。この実 施例1の電池を後掲の表2に示すように、便宜上電池A とする。

【0053】なお、上配円筒型非水電解質二次電池は、 二重の安全装置を構成するために、安全弁34、ストリ ッパ36、これらの安全弁34とストリッパ36とを一 体にするための絶縁材料から成る中間嵌合体35を備え ている。図示省略するが、安全弁34にはこの安全弁3 50 電極体を完成できなかった。また、上述の実施例2~4

4が変形したときに開裂する開裂部が、電池盛7には孔 が設けられている。

【0054】万一、電池内圧が何らかの原因で上昇した 場合、安全弁34がその突起部34aを中心にして図1 の上方へ変形することによって、正極リード12と突起 部34aとの接続が断たれて電池電流を遮断するよう に、あるいは安全弁34の開製部が開製して電池内に発 生したガスを排気するように夫々構成されている。

【0055】また、上述のような負種合剤スラリーある 電極体を製造する工程において、負極1からの負極合剤 10 いは正極合剤スラリーの調製時の溶剤としては、結着剤 として用いるポリフッ化ピニリデンを溶解させ得るもの であれば、各種のものが使用可能である。具体的には、 メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、 酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類、デメチ ルホルムアミド、ヂメチルアセンアミド、N-メチルピ ロリドン等のアミド類、ヂエチルトリアミン、N-Nヂ メチルアミノプロピルアミン等のアミン類、エチレンオ キシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル頻等が使 用できる。

【0056】実施例2

本実施例では、上述の実験例3で得た負極合剤(炭素質 材料を90重量%、PVDFを10重量%含有)を用い たこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質 二次電池を作製した。この電池を使掲の表2に示すよう に、電池Bとする。

[0057] 実施例3

本実施例では、上述の実験例4で得た負極合剤(炭素質 材料を85重量%、PVDFを15重量%含有)を用い たこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質 二次電池を作製した。この電池を後掲の表2に示すよう に、電池Cとする。

【0058】実施例4

本実施例では、上述の実験例5で得た負極合剤(炭素質 材料を80重量%、PVDFを20重量%含有)を用い たこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解質 二次電池を作製した。この電池を後掲の表1に示すよう に、電池Dとする。

【0059】比較例

本発明の効果を確認するための比較例として、次のよう な電池を作製した。すなわち、上述の実験例6で得た負 極合剤(炭素質材料を80重量%、PVDFを25重量 %含有)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして円 筒型非水電解質二次電池を作製した。この電池を、後掲 の表1に表すように電池Eとする。

【0060】なお、上述の実験例1で得た負種合剤(炭 素質材料を97重量%、PVDFを3重量%含有)を用 いたこと以外は、実施例1と同様にして巻回電極体を作 製しようとしたが、巻回開始付近の曲率半径の小さい負 極部分において負極合剤層1aが剝離してしまい、巻回

及び比較例では、巻回電極体の製造工程において負種1 からの負種合剤層laの剥離は全く見られずに良好に巻 回電極体15をそれぞれ作製できた。

【0061】以上5種類の電池A、B、C、D、Eにつ いて、充電上限電圧を4.1Vに設定し、500mAで 2時間の定電流充電をした後、180の定負荷で終止電 圧2. 75 Vまで放電させる充放電サイクルを繰り返し* ★た。この充放電サイクル10サイクル時の容量を初期容 量として測定し、さらに100サイクル時の放電容量を 測定した。100サイクル時の放電容量と初期容量との 比(100サイクル時の容量/初期容量)を容量維持率 とした。この結果を下配表2に示す。

10

[0062]

【表2】

雅 衪	初期容量	100サイク ル時の容量	容量維持率	負極合剤の PVDF含有量
	(mAh)	(mAh)	(%)	(重量%)
A	3 4 B	807	88. 2	5
В	3 4 6	\$ 0 1	87.0	10
С	3 4 4	2 9 6	86.0	1 5
D	3 4 0	2 8 6	8 4 . 1	2 0
B (比較例)	334	2 5 8	77. 2	2 5

【0063】上記表2に示すように、本実施例の結着剤 としてのポリフッ化ピニリデンの含有量が5~20重量 %である電池A~Dは、その含有量が25%である比較 例の電池下に比較して放電容量が増加し、また容量維持 率の改善が著しいことがわかる。これらの電池A~Dの 充放電中に負極合剤層1 a において剥離等は生じていな 30 ルの進行に伴う容量低下の防止を達成できる。従って、 いと考えられる。

【0064】表1及び表2から、負極合剤における結着 剤としてのポリフッ化ピニリデンの含有量は5~20重 量%範囲内が適当であり、これによって、非水電解質二 次電池の製造中及び使用中に負極合剤層に剥離やクラッ クは発生せず、かつ、高容量で充放電サイクル特性の優 れた電池を得ることができる。

【0065】なお、本実施例の電池は、渦巻式の巻回電 極体を用いた円筒型非水電解質二次電池であったが、本 発明はこれに限定されるものではなく、例えば、角筒型 40 1 などであってもよく、また、ポタン型あるいはコイン型 の非水電解質二次電池にも適用し得る。

[0066]

【発明の効果】本発明は、上述の通りに構成されている ので、電池の製造中及び使用中に負極合剤層における剝 離及びクラックの発生を防止できて電池の生産性及び電 池寿命の改善が図られ、また高容量化及び充放電サイク 従来から知られていた軽量及び高エネルギー密度といっ た特徴に加えて、高容量でかつ充放電サイクル特性に優 れた非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

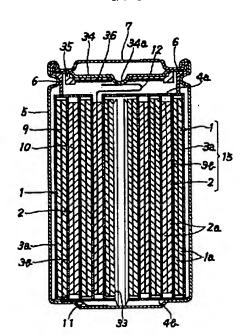
【図1】本発明による実施例の円筒型非水電解質二次電 池の概略的な縦断面図である。

【図2】図1に示す電池における巻回電極体を作製する 前の帯状の負極を示す斜視図である。

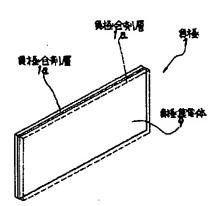
【符号の説明】

- 負極
 - 1 a 負極合剤層
 - 2 正極

[図1]



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)